

0-789905

На правах рукописи



Сугоняко Денис Викторович

**ПЛАСТИФИКАЦИЯ ДИНАМИЧЕСКОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТ НА  
ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ПОЛИПРОПИЛЕНА**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Заикин Александр Евгеньевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Кимельблат Владимир Израилевич

доктор технических наук, профессор  
Абдрахманова Ляля Абдуловна

Ведущая организация: ГОУ ВПО Волгоградский государственный  
технический университет, г. Волгоград

Защита состоится «2» исебур 2011 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета.

Автореферат разослан «30» сентяб 2011 г.



Ученый секретарь  
диссертационного совета

*Черезова*

Е.Н. Черезова

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** На сегодняшний день одной из актуальных задач полимерной промышленности является производство и применение термоэластопластов, получаемых методом динамической (в процессе смешения) вулканизации или динамических термоэластопластов (ДТЭП). ДТЭП являются весьма перспективными материалами, что обусловлено рядом их существенных достоинств, такими как доступность и пригодность для вторичной переработки.

В условиях роста темпов развития нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности возникает потребность в маслостойких ДТЭП. Наиболее доступным способом получения таких ДТЭП является смешение кристаллического полиолефина с полярным каучуком, в качестве которого наиболее подходит бутадиен-нитрильный каучук (СКН).

Однако при создании таких ДТЭП возникает ряд проблем. Одна из них - неудовлетворительные механические свойства из-за низкой адгезии на границе раздела полимеров. Эту проблему можно решить путем добавки привитого или блок-сополимера, с блоками идентичными полимерным компонентам ДТЭП. В частности на кафедре технологии пластических масс КГТУ был разработан привитой сополимер, позволяющий существенно повысить механические характеристики ДТЭП на основе полипропилена (ПП) и СКН.

Другой проблемой маслостойких ДТЭП является плохая перерабатываемость (высокая вязкость расплава, низкая скорость срыва расплава), что обусловлено большим содержанием вулканизированных частиц каучука, необходимым для придания высокоэластических свойств материалу. Кроме того, полярный каучук придает ДТЭП характерные для него высокую твердость и низкую морозостойкость.

Понизить твердость, температуру хрупкости и вязкость расплава полимерных материалов можно путем пластификации. Пластификатор может позволить регулировать твердость и вязкость ДТЭП и, тем самым, управлять свойствами материала.

Однако закономерности пластификации смесей полимеров практически не изучены. Особую сложность может вызвать пластификация смесей полимеров, сильно различающихся по полярности (СКН-40 и ПП), из-за больших различий в их растворимости.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы явилась разработка ДТЭП с пониженной твердостью и улучшенной перерабатываемостью путем изучения закономерностей пластификации ДТЭП на основе ПП и СКН.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение закономерностей пластификации ДТЭП на основе СКН и ПП различными жидкостями;

- разработка оптимальной пластифицирующей системы для получения ДТЭП с необходимым комплексом свойств;

**Научная новизна.** Впервые предложен метод пластификации ДТЭП на основе СКН и ПП парафиновым маслом в присутствии этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ), что позволяет значительно понизить твёрдость, температуру хрупкости, эффективную вязкость расплава, повысить скорость сдвига при срыве расплава материала.

Установлено, что перераспределение пластифицирующей жидкости между термопластичной матрицей ПП и эластомерной дисперсной фазой при плавлении и кристаллизации ПП ведет к изменению объемного соотношения этих фаз при разных температурах и, как результат, вызывает снижение вязкости расплава при температурах переработки и повышение эластичности ( $\epsilon_p / \epsilon_{ост}$ ) ДТЭП при температурах эксплуатации.

**Практическая ценность.** Получены закономерности влияния различных пластификаторов на свойства маслостойкого ДТЭП на основе ПП и СКН, что позволяет управлять в определенном интервале характеристиками ДТЭП.

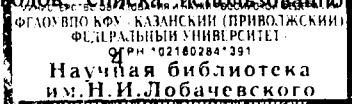
В результате проведенных исследований разработан маслостойкий ДТЭП, который по большинству свойств не уступает известным зарубежным аналогам. Выпущена опытная партия разработанного материала, который прошел успешные лабораторные испытания.

**Апробация работы публикации.** Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Международной научной студенческой конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам (Йошкар-Ола, 2009).; IV Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров (Казань, 2011); 13-й Международной конференции молодых учёных, студентов и аспирантов. «Синтез, исследования свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - V Кирпичниковские чтения» (Казань, 2009).; XVI и XVII Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Москва-Уфа-Йошкар-Ола- Казань, 2009-2010).

По результатам исследований опубликовано 5 статей, в том числе 3 в изданиях рекомендованных ВАК, 6 тезисов докладов, получен патент РФ.

Результаты работы в 2010 году отмечены специальной стипендией Правительства Российской Федерации.

**Структура и объем диссертации.** Работа изложена на 124 стр., содержит 9 таблиц и 43 рисунка, перечень литературы из 179 наименований. Работа состоит из трёх глав (аналитический обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), введения, заключения, списка литературы и приложений.



## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основы для приготовления «динамического» термоэластопласта (ДТЭП) использовали изотактический полипропилен (ПП) и бутадиен-нитрильный каучук (СН) с различным содержанием акрилонитрила марок БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40.

Смешение полимерных компонентов между собой и с пластификаторами проводилось в расплаве в двухроторном смесителе периодического действия «Brabender» с регулируемым электрообогревом и скоростью вращения роторов. В качестве вулканизирующего агента для ДТЭП была выбрана октилфенолоформальдегидная смола (ФФС).

В качестве пластификаторов использовали парафиновое масло (ПМ), дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), трикризилфосфат (ТКФ).

В работе использовали методы исследования: реологический, сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), дифференциально-сканирующая калориметрия, стандартные методы исследования физико-механических свойств.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

### Влияние ряда пластификаторов на свойства ДТЭП на основе полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука.

За основу для исследования влияния пластификаторов на свойства ДТЭП, был взят, разработанный ранее на кафедре ТПМ, ДТЭП на основе СН-40, ПП и добавки способствующей совместимости (ДСС). В качестве ДСС применялся привитой блок-сополимера ПП с СН, полученный путем реакционного смешения функционализированных ПП и СН.

Пластификаторы выбирали так, чтобы параметры их растворимости менялись от значений близких к ПП ( $16,5 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$ ) до близких к СН-40 ( $20,2 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$ ): дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), трикризилфосфат (ТКФ) и парафиновое масло (ПМ).

Структура ДТЭП была изучена при помощи сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Из полученных СЗМ-сканов установлено, что дисперсионной средой в смеси является ПП, а дисперсной фазой – частицы вулканизированного СН размером 2-8  $\mu\text{м}$  (рис.1). Это наблюдалось при всех исследованных соотношениях ПП/СН (от 90/10 до 10/90).

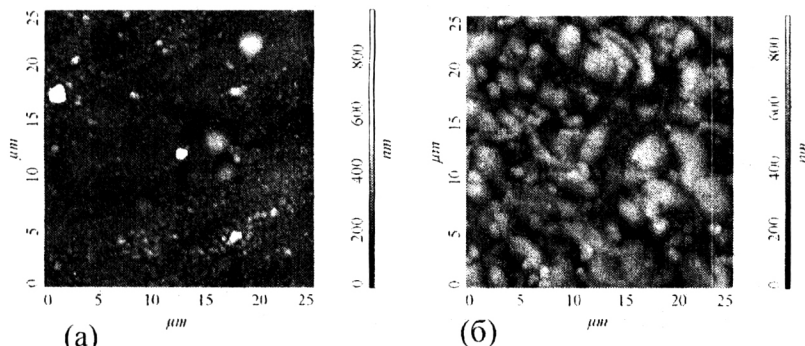


Рисунок 1 – СЗМ-сканы ДТЭП на основе ПП и СКН при различном соотношении ПП и СКН. Содержание, масс. ч.: (а) ПП = 90, СКН = 10, ДСС = 50; (б) ПП = 10, СКН = 90, ДСС = 50.

Для изучения распределения пластификаторов между фазами была измерена величина равновесного набухания вулканизата СКН и ПП во всех выбранных пластификаторах в широком интервале температур (рис. 2).

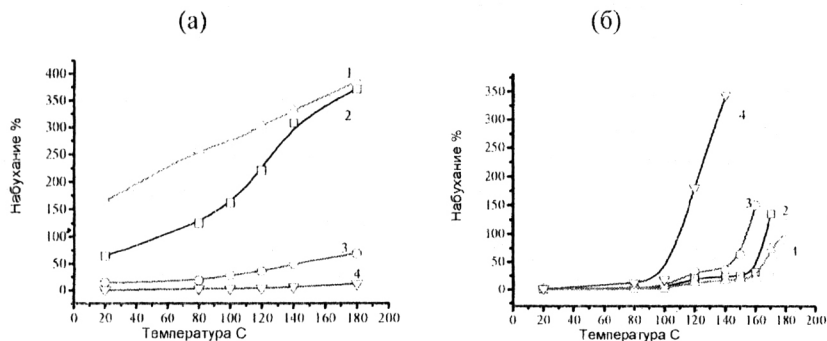


Рис.2 Зависимость набухания СКН (завулканизированного) (а) и ПП (б) в пластификаторах от температур: 1 – ТКФ, 2-ДБФ, 3 -- ДОФ, 4 - ПМ

Степень набухания СКН-40 зависит от природы пластификатора и уменьшается в следующем ряду: ТКФ > ДБФ > ДОФ > ПМ по мере снижения полярности жидкости. ПП при температуре ниже 100 °С незначительно набухает во всех исследованных жидкостях. Степень набухания ПП при температуре выше 100 °С определяется термодинамическим сродством ПП к пластификатору и уменьшается в ряду: ПМ > ДОФ > ДБФ > ТКФ, по мере увеличения полярности жидкости. Этот ряд имеет строго обратную последовательность, чем аналогичный ряд для СКН.

Из экспериментальных данных и имеющихся представлениях о распределении жидкостей между фазами двух других несмешивающихся жидкостей можно предсказать на качественном уровне распределение пластификаторов между фазами полимерных компонентов в исследуемом ДТЭП.

Распределение пластификаторов при температуре выше плавления ПП определяется их термодинамическим сродством к полимерным компонентам: чем выше полярность пластификатора, тем больше его доля в фазе СКН и меньше в фазе ПП.

При температуре смешения полимерных компонентов (180 – 190°C) масло будет почти полностью находиться в фазе ПП. Пластификаторы ДОФ и ДБФ частично концентрируются в фазе СКН, частично - в фазе ПП. ТКФ, согласно данным по набуханию компонентов, находится почти полностью в фазе СКН.

При комнатной температуре распределение пластификаторов между полимерными фазами ДТЭП будет иным, чем при температуре смешения.

При охлаждении полученного ДТЭП, кристаллизация ПП вызывает вытеснение пластификатора из своей фазы.

Эксперимент показывает, что масло при концентрации в ДТЭП более 2,5% выпотекает на поверхность. ДОФ выпотекает только при его концентрации выше 10 %, а ДБФ и ТКФ не выпотекают. Следовательно, ДБФ полностью и ДОФ частично перераспределяются из ПП в частицы СКН. Масло и нерастворенная в СКН часть ДОФ выделяются в отдельную фазу, а затем медленно выпотекают на поверхность.

При нагревании выше температуры плавления ПП пластификаторы перераспределяются обратно в расплав ПП согласно своему сродству.

О перераспределении пластификатора между полимерными фазами ДТЭП говорит тот факт, что при совмещении пленок ПП и завулканизованного СКН, пластифицированного ДБФ, при 180 °С происходила миграция пластификатора из СКН в ПП. Так же экспериментально установлено, что миграция ТКФ из пленки СКН в ПП не идет, что свидетельствует о том, что ТКФ полностью находится в фазе СКН.

Было изучено влияние выбранных пластификаторов на основные свойства ДТЭП.

При введении в полимеры пластификаторов, как известно, происходит падение вязкости и, следовательно, рост показателя текучести расплава (ПТР). Это и наблюдается при использовании ПМ, ДБФ и ДОФ (рис.3). Однако ввод ТКФ не повышает ПТР ДТЭП, при том, что по влиянию на твердость ДТЭП он действует как обычный пластификатор, что весьма необычно.

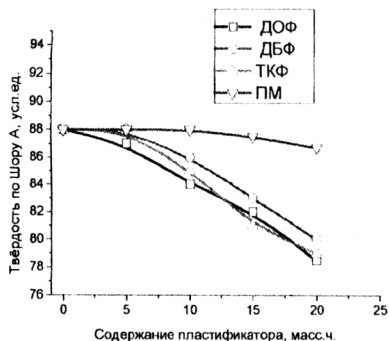
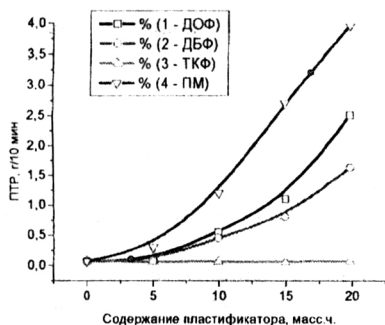


Рисунок 3. Зависимость твердости по Шору А и ПТР ДТЭП от содержания в них пластификатора

Несмотря на это противоречие, наблюдается однозначная зависимость связывающая природу пластификатора и значение ПТР ДТЭП - чем выше растворимость пластификатора в расплаве ПП (рис. 2) и ниже в вулканизованных частичках СКН, тем значительнее этот пластификатор увеличивает ПТР ДТЭП.. Такое влияние хорошо объясняется особенностями распределения пластификатора между полимерными фазами ДТЭП. Как известно, вязкость ДТЭП определяется вязкостью дисперсионной среды – ПП. Чем выше растворимость пластификатора в расплаве ПП, тем больше доля этого пластификатора в ПП, тем значительнее этот пластификатор увеличивает ПТР ДТЭП. Так ПМ сильнее остальных понижает вязкость расплава ДТЭП.

Неодинаковое влияние пластификаторов на твердость обусловлено особенностями их распределения между полимерными фазами. Пластификаторы ДБФ, ДОФ и ТКФ, локализованы в фазе вулканизованного СКН. Они снижают твердость и увеличивают объем эластичной фазы, что ведет к снижению твердости всей смеси (ДТЭП). Масло, в отличие от других исследованных пластификаторов, выделяется в отдельную фазу, и поэтому не снижает твердость ни одного из полимерных компонентов и мало влияет на твердость ДТЭП.

По влиянию на прочность все выбранные пластификаторы ведут себя вполне закономерно - с увеличением количества пластификатора прочность понижается.

У ДТЭП одной из важнейших характеристик является эластичность – способность материала восстанавливать форму и размеры образца после деформирования. Эластичность оценивалась по соотношению относительного удлинения к остаточному удлинению ( $\epsilon_p / \epsilon_{ост}$ ), чем выше это отношение, тем выше эластичность ДТЭП.



Все пластификаторы кроме ПМ повышают эластичность. В большей степени повышают эластичность ДОФ и ДБФ.

Относительное удлинение все выбранные пластификаторы понижают. Что не согласуется с общеизвестным действием пластификатора на относительное удлинение полимеров.

Падение удлинения при пластификации вызвано снижением адгезии на межфазной границе из-за снижения компатибилизирующего эффекта ДСС.

Этот факт был подтвержден экспериментом по снижению усилия отслаивания пленок ПП от СКН и увеличению размера диспергированных частиц СКН при вводе пластификатора.

Было исследовано влияние выбранных пластификаторов на температуру хрупкости. Масло ПМ увеличивает температуру хрупкости, что объясняется его выделением в отдельную фазу. ДБФ, ДОФ и ТКФ понижают  $T_{хр}$  ДТЭП, но по-разному – в зависимости от их полярности – чем ниже полярность, тем сильнее падает  $T_{хр}$  ( $ТКФ > ДБФ > ДОФ$ ).

На основании поведенных исследований были сформулированы требования к идеальному пластификатору для разрабатываемого ДТЭП: пластификатор должен хорошо растворяться как в СКН, так и в расплаве ПП, и он не должен снижать адгезию между полимерными фазами.

ТКФ и ПМ не удовлетворяют этим требованиям, так как ТКФ очень плохо растворим в расплаве ПП, а масло не растворимо в СКН. Мало подходит и пластификатор ДОФ из-за своей низкой растворимости в СКН.

Наилучшее сочетание свойств ДТЭП дает ДБФ. Но ДБФ недостаточно хорошо растворим в ПП и обладает слишком высокой летучестью при температуре переработки 190–230°C.

Таким образом, ни одна из исследованных жидкостей не подходит в качестве пластификатора для ДТЭП на основе СКН и ПП.

Анализ параметров растворимости различных жидкостей позволяет заключить, что найти жидкость хорошо растворяющуюся одновременно и в расплаве неполярного ПП и в высоко полярном СКН не представляется возможным. Поэтому необходимо искать другие подходы для снижения твердости и повышения текучести расплава ДТЭП на основе ПП и СКН.

### **Влияние маслонеполненного этиленпропилендиенового каучука на свойства ДТЭП на основе ПП и СКН**

Масло, как неполярный пластификатор, меньше других снижает адгезию между полимерными фазами. Но использование такого пластификатора невозможно по причине его выделения в отдельную фазу при охлаждении.

Для решения этой проблемы представляло интерес в ДТЭП на основе СКН и ПП добавить небольшое количество неполярного каучука, имеющего хорошее сродство к ПП и неполярному пластификатору. Таким каучуком является этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПТ).

Для СКЭПТ подходит та же вулканизационной системой, что и для СКН, поэтому при вводе вулканизирующих агентов в смесь ПП, СКН и СКЭПТ оба эластомера вулканизовались.

Сначала было изучено влияние СКЭПТ на основные свойства ДТЭП без пластификатора. По влиянию на твёрдость СКЭПТ ведёт себя закономерно — увеличение концентрации СКЭПТ уменьшает твёрдость ДТЭП и повышает вязкость его расплава, поскольку в ДТЭП увеличивается содержание менее твердого и неспособного течь компонента.

Ввод СКЭПТ практически не оказывает влияние на прочность и удлинение. При этом уменьшается температура хрупкости композиции, поскольку СКЭПТ имеет более низкую  $T_{хр}$ , чем СКН и ПП.

Далее было изучено влияние масла на ДТЭП из ПП, СКН и СКЭПТ. Из содержащего масло ДТЭП на основе СКН+ПП+СКЭПТ в течение длительного времени (более года) масло не выпотекает. При комнатной температуре ПМ практически нерастворимо ни в ПП ни в вулканизированном СКН (рис.2), но имеет хорошую растворимость в СКЭПТ (набухание СКЭПТ в ПМ - 390%), следовательно, при комнатной температуре масло может находиться только в частицах СКЭПТ.

Значит в ДТЭП на основе СКН+ПП+СКЭПТ, пластифицированного ПМ, при понижении температуры большая часть масла, растворенного в расплаве ПП, перераспределяется в частицы вулканизированного СКЭПТ.

При нагревании до температуры переработки растворимость ПМ в ПП значительно возрастает (рис.2), в результате, согласно законам термодинамики, в ПП перераспределяется часть масла из частиц СКЭПТ, так же как перераспределялись другие исследованные выше пластификаторы между ПП и СКН. Естественно, что при охлаждении масло должно перераспределяться обратно в СКЭПТ.

Пластификация ДТЭП маслонаполненным СКЭПТ приводит к закономерному падению твёрдости и росту ПТР (рис.6). Чем меньше СКЭПТ, тем заметнее рост ПТР при увеличении количества масла. Это объясняется тем, что чем больше СКЭПТ, тем большая часть ПМ остается в его частицах и меньшая оказывается в расплаве ПП. В результате вязкость расплава ДТЭП оказывается выше.

На прочность масло влияет как обычный пластификатор — снижает его (рис.6), но значительно меньше, чем ТКФ, ДОФ или ДБФ. При этом, чем больше СКЭПТ, тем менее значительно масло снижает прочность. Это вполне объяснимо. Чем больше доля СКЭПТ, тем меньше удельная концентрация ПМ в них, и тем выше их прочность и прочность ДТЭП в целом.

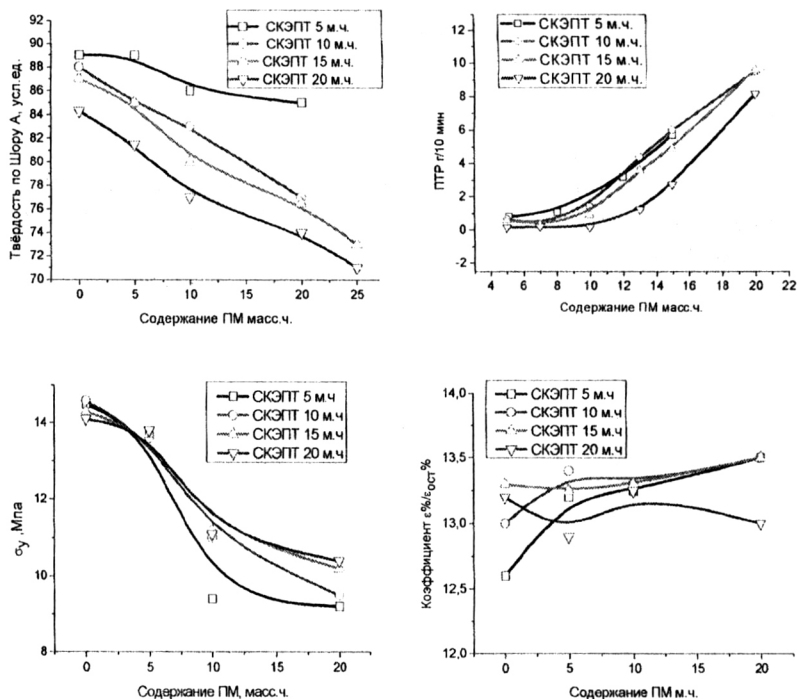


Рис. 4 Зависимость твердости, ПТР, прочности и коэффициента удлинение/остаточное удлинение ДТЭП (СКН/ПП = 90/10 масс. ч.+СКЭПТ ДСС - 50 масс. ч. ДСС – блок сополимер СКН/ПП – 1/1) от содержания в них пластификатора ПМ

С увеличением количества масла растет эластичность ДТЭП (значение коэффициента удлинение/остаточное удлинение). Особенно это характерно при малом содержании СКЭПТ (рис.4).

Положительное действие маслonaполненного СКЭПТ на ДТЭП в значительной степени обусловлено перераспределением масла между вулканизованными частицами СКЭПТ и фазой ПП в процессе его кристаллизации и плавления. А именно, при температуре переработки (190-200<sup>0</sup>С) масло находится в фазе расплавленного ПП. Это повышает объемную долю термопластичной непрерывной фазы ПП и снижает ее вязкость, что, в свою очередь, понижает эффективную вязкость композиции. При понижении масло перераспределяется в частички вулканизованного СКЭПТ. В результате существенно увеличивается объемная доля эластичной дисперсной фазы, Это способствует повышению эластичности ДТЭП.

Так же введение в ДТЭП масла закономерно понижает температуру хрупкости. Так при высоком содержании СКЭПТ и ПМ (выше 15.масс. ч.) удалось понизить температуру хрупкости с  $-10^{\circ}\text{C}$  до  $-26^{\circ}\text{C}$ .

Одним из важнейших свойств разрабатываемого ДТЭП является его стойкость к углеводородам. С увеличением массовой доли СКЭПТ набухание ДТЭП в масле закономерно растет (рис5).

Несмотря на это наблюдается весьма интересный факт, значения набухания ДТЭП, содержащего маслonaполненный СКЭПТ, ниже аддитивных (теоретических) значений. Теоретическая величина набухания ДТЭП в масле почти в 3 раза превосходит экспериментальную величину (рис.5).

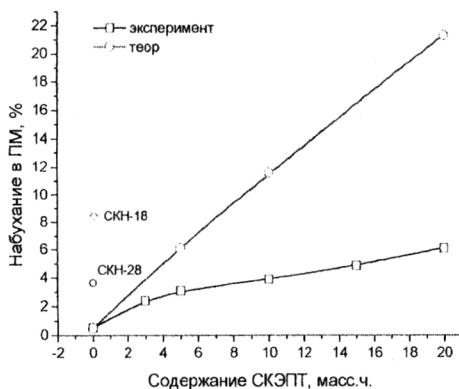


Рис.5 Зависимость набухания в ПМ ДТЭП (СКН/ПП 90/10 масс. ч. ДСС 50 масс. ч., ПМ 5 масс. ч. состав ДСС: СКН/ПП – 1/1), от содержания в них СКЭПТ.

Это несоответствие вполне объяснимо. При набухании объем частиц СКЭПТ увеличивается. Этому увеличению препятствует жесткая матрица из ПП.

Далее исследовали влияние концентрации масла в ДТЭП на его маслопоглощение. Установлено, что концентрация предварительно введенного в ДТЭП масла не влияет на величину его равновесного набухания в ПМ, но влияет на скорость набухания ДТЭП. Показано, что увеличение скорости набухания обусловлено повышенной скоростью переноса масла маслonaполненным полипропиленом.

Были изучены некоторые реологические характеристики расплавов ДТЭП. С увеличением содержания масла эффективная вязкость расплавов ДТЭП закономерно падает в широком диапазоне скоростей сдвига.

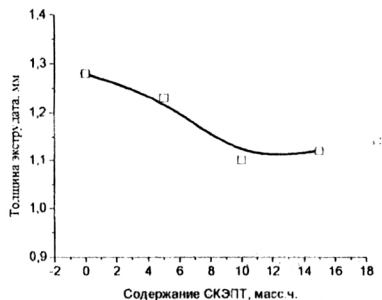
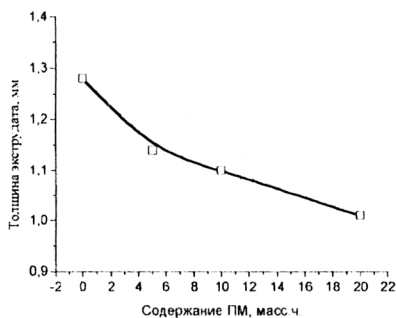


Рис.6 Зависимость разбухания экструдата ДТЭП от содержания а – ПМ (при СКЭПТ 10 масс. ч.), б – СКЭПТ (при ПМ 10 масс. ч.). Скорость сдвига 1000 мм/с, T- 200°C

Ввод масла и СКЭПТ оказывает существенное влияние на величину скорости сдвига, при которой происходит срыв расплава ДТЭП. Увеличение концентрации СКЭПТ, понижает скорость срыва расплава. Увеличение концентрации масла повышает эту скорость сдвига в большей степени, чем понижает СКЭПТ. Поэтому ввод в ДТЭП определенных концентраций ПМ и СКЭПТ позволяет повысить скорость переработки ДТЭП.

Увеличение содержания СКЭПТ и ПМ снижает также разбухание экструдата (рис.6), что упрощает изготовление изделий экструзией и повышает точность их размеров.

Таким образом, для ДТЭП на основе СКН и ПП использование в качестве пластификатора маслонаполненного СКЭПТ позволяет решить сразу несколько практически важных задач: во-первых, понизить твердость, что значительно расширяет область применения разрабатываемого материала; во-вторых, существенно снизить эффективную вязкость расплава (повысить ПТР) композиции; в-третьих, повысить максимально допустимую скорость течения расплава не опасаясь срыва расплава, тем самым улучшить перерабатываемость материала. Использование в качестве пластификатора маслонаполненного СКЭПТ позволяет снизить температуру хрупкости, что расширяет температурный интервал эксплуатации и область применения.

Варьирование содержания маслонаполненного СКЭПТ и соотношения СКЭПТ/ПМ в ДТЭП позволяет регулировать свойства материала.

Ввод неполярного СКЭПТ в систему ПП+СКН-40 в определенном смысле равносителен увеличению содержания бутадиеновых фрагментов в СКН. Поэтому представляло интерес сравнить ДТЭП на основе смеси ПП+СКН-40+СКЭПТ с системами, где вместо смеси СКН-40 со СКЭПТ используется СКН с меньшим содержанием акрилонитрила.

Сравнивались ДТЭП различных составов на основе каучуков БНКС-18 (СКН-18) и БНКС-28 (СКН-28), содержащие 18 и 28 масс. % звеньев акрилонитрила, соответственно. Все ДТЭП содержали ДСС в виде привитого сополимера ПП и СКН.

Оказалось, что ДТЭП на основе СКН-40 и ПП, пластифицированный маслonaполненным СКЭПТ, по комплексу свойств превосходят ДТЭП на основе СКН-18+ПП и СКН-28+ПП.

ДТЭП на основе СКН-28 и СКН-18 при удовлетворительных значениях прочности (более 6 МПа) имеют слишком высокие значения твёрдости (выше 85 по Шору А). Получить более мягкие образцы на СКН-18 и СКН-26 можно за счет увеличения содержания каучука, однако это ведет к чрезмерному снижению прочности (ниже 5 МПа) и к резкому ухудшению текучести расплава (менее 1 г/10 мин). ДТЭП на основе СКН-40 при равной твёрдости меньше набухают в масле ПМ (набухание 3%) по сравнению с ДТЭП на основе СКН-28 (набухание 4%) и тем более по сравнению с ДТЭП на основе СКН-18 (набухание 6,5%) минимальная температура хрупкости ДТЭП на основе СКН-18, -23°C, у ДТЭП на основе СКН-28 минус 16 °С. У ДТЭП на основе СКН-40 и СКЭПТ с маслом удалось понизить Т<sub>хр</sub> до минус 25 °С и ниже.

В результате проведенных исследований разработаны ДТЭП разных составов, различающихся по твердости. В таблице 1 приведены сравнительные показатели разработанных ДТЭП и импортных ДТЭП марок Geolast 701-80, Geolast 701-87 и Geolast 701-70. Как можно видеть, при одинаковых значениях твердости, разработанные ДТЭП по большинству свойств не только не уступают соответствующим ДТЭП фирмы Еххон Mobil, но и превосходят их.

Таблица 1 - Сравнительные характеристики ДТЭП

Показатель	Разработанные ДТЭП			Geolast		
	I	II	III	701-80	701-70	701-87
HSa усл. ед.	80	70	87,5	80	70	87
$\sigma_y$ , МПа	9,3	6,0	13,5	8,0	5,5	8,6
$\sigma_p$ , кН/м	43,7	38	57,8	нет данных	нет данных	нет данных
$\epsilon_p$ , %	530	266	540	300	260	330
$\epsilon_{ост}$ , %	38	25	90	нет данных	нет данных	нет данных
ПТР, г/10мин при 190°C и нагрузке 21,6 кг	1,9	5,3	0,9	нет данных	нет данных	нет данных
$\alpha$ , %, масло 23 °C, 366 ч	3,1	5,1	0,9	нет данных	нет данных	нет данных
$\alpha$ , % масло 100 °C, 72 ч	15,3	19,5	8,5	18,8	18,8	13,3
$\epsilon_{ост}$ , % после сжатия при 100 °C в течение 72 ч,	27	25	32	30	30	34
T <sub>хр</sub> , °C	-19	-26	-15	-31	-35	-31
$\Delta$ H <sub>Sa</sub> , усл.ед. выдержка при 125°C, 168 часов	1	3	1	5	1	-2
$\Delta \sigma_y$ выдержка при 125°C, 168 часов, %	13	36	-3	-29	13	-26
$\Delta \epsilon_p$ выдержка при 125°C, 168 часов, %	-3,8	-10	-2,8	нет данных	-4	нет данных
$\Delta \epsilon_{ост}$ выдержка при 125°C, 168 часов, %	-2	-2,2	-0,6	нет данных	нет данных	нет данных

## Выводы

1. Исследованы закономерности влияния ряда пластификаторов на структуру и свойства термоэластопластов (ДТЭП) на основе бутадиен-нитрильного каучука (СН), вулканизованного в процессе смешения, и полипропилена (ПП). В качестве пластификаторов использовали различные по полярности жидкости: ДБФ, ДОФ, ТКФ, парафиновое масло, а также масло в присутствии этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ.
2. Установлено, что пластифицирующие жидкости неравномерно распределяются между полимерными фазами ДТЭП, распределение зависит от термодинамического сродства пластификатора к полимерным компонентам и температуры. При температуре выше плавления ПП распределение определяется полярностью пластификаторов: чем выше полярность пластификатора, тем больше его доля в фазе СН и меньше в фазе ПП. При кристаллизации ПП, растворенный в нем пластификатор, вытесняется в фазу СН до предела его растворимости в ней, а остальной пластификатор выделяется в виде отдельной фазы и далее выпотевает.
3. Установлено, что перераспределение пластифицирующих жидкостей между термопластичной матрицей ПП и эластомерной дисперсной фазой при плавлении и кристаллизации ПП вызывает снижение вязкости расплава при температуре переработки за счет увеличения объема и снижения вязкости фазы ПП и повышение эластичности ( $\epsilon_p / \epsilon_{ост}$ ) ДТЭП при температурах эксплуатации за счет увеличения объемной доли эластомерной фазы.
4. Показано, что наиболее оптимальный комплекс свойств обеспечивает пластификация ДТЭП парафиновым маслом в присутствии СКЭПТ благодаря перераспределению масла между вулканизованными частицами СКЭПТ и фазой ПП в процессе его кристаллизации и плавления. Добавление масла в присутствии СКЭПТ позволяет значительно понизить твердость, температуру хрупкости, эффективную вязкость расплава, повысить скорость срыва расплава.
5. На основании проведенных исследований разработан маслостойкий термоэластопласт, не уступающий по свойствам известным зарубежным аналогам. На ООО «ПластКомпозит Материалс» выпущена опытная партия разработанного материала, который прошел успешные лабораторные испытания.



### **Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах:**

1. Сугоняко, Д.В. Реакционное смешение полипропилена и бутадиен-нитрильного эластомера / Д.В. Сугоняко, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин // Журнал прикладной химии – 2010. – № 6. – С. 990-995.
2. Сугоняко, Д.В. Особенности набухания маслостойкого динамического термоэластопласта / Д.В. Сугоняко, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин // Вестн. Каз. технол. ун-та. – 2010. – № 8. – С. 429-430.
3. Сугоняко, Д.В. Пластификация смеси полипропилена с нитрильным каучуком / Д.В. Сугоняко, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин // Журнал «Пластические массы». – 2011. – № 4. – С.36-39.

### **Патенты:**

4. Пат. 2366671 Российская федерация МПК 6 от 2008г./ Маслостойкая термопластичная резина / Заикин А.Е., Карпов А.Г., Бикмуллин Р.С., Д.В. Сугоняко, Шурекова И.А./ Заявитель патента и патентообладатель ООО «ХайТек Консалтинг».

### **Научные статьи в сборниках и материалах конференций:**

5. Сугоняко, Д.В. Особенности пластификации смеси полипропилена с нитрильным каучуком / Д.В. Сугоняко, А.Е. Заикин //Сб. статей. XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» : ... Йошкар-Ола-Уфа-Казань-Москва Часть 1, 2009. – С. 194.
6. Сугоняко, Д.В. Пластификация термоэластопластов на основе нитрильного каучука и полипропилена / А.Е. Заикин, Сугоняко Д.В., Р.С. Бикмуллин // Тезисы докладов 13-й Международной конференции молодых учёных, студентов и аспирантов. «Синтез, исследования свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - V Киричниковские чтения». – Казань: Изд-во КГУ, 2009. – С. 267.
7. Сугоняко, Д.В. Пластификация термоэластопластов на основе СКН и ПП / Д.В. Сугоняко, Заикин, Р.С. Бикмуллин //Тезисы докладов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов 2009». – Химия – Москва, 2009. – С. 128.

8. Сугоняко, Д.В. Влияние различных компатибилизаторов на коллоидную структуру смеси полипропилена с нитрильным каучуком / Д.В. Сугоняко, А.Е. Заикин, И.А. Горбунова // Сб. статей XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем»: – Казань: Изд-во КГУ, 2010. – С. 389.

Соискатель



Д.В.Сугоняко

Заказ 270

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К.Маркса, 68



$f(t)^2$